

PCT/JP99/04455
16.09.99

4
日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 01 OCT 1999
WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1998年 8月21日

出願番号
Application Number:

平成10年特許願第235710号

出願人
Applicant(s):

住友化学工業株式会社

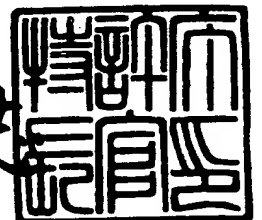
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 6月17日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

山佐 建志



出証番号 出証特平11-3042569

特平 10-235710

【書類名】 特許願

【整理番号】 P149536

【提出日】 平成10年 8月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 75/04

【発明の名称】 ポリウレタン組成物

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 木村 健治

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 福田 加奈子

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 三宅 邦仁

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代表者】 香西 昭夫

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-220-3404

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9701007

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書
 【発明の名称】 ポリウレタン組成物
 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリウレタンに、

(A) ヒンダードフェノール系酸化防止剤と

(B) 下記一般式 (I) で示されるアミド類



(式中、 R^1 は、炭素数12~21のアルキル基を表す)。

を配合してなることを特徴とするポリウレタン組成物。

【請求項 2】

ヒンダードフェノール系酸化防止剤が、3,9-ビス(2-(3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ [5.5] ウンデカン、1,3,5-トリス(4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチル-ベンジル)イソシアネート、ペンタエリスリトール テトラキス [3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)から選ばれる少なくとも1種である請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】

アミド類が、ステアリン酸アミド、ベヘン酸アミドから選ばれる少なくとも1種である請求項 1 ~ 2 記載の組成物。

【請求項 4】

ポリウレタンに、

(A) ヒンダードフェノール系酸化防止剤と

(B) 下記一般式 (I) で示されるアミド類



(式中、 R^1 は、炭素数12~21のアルキル基を表す)。

を配合することを特徴とするポリウレタンの変着色防止方法。

【請求項 5】

ヒンダードフェノール系酸化防止剤が、3,9-ビス(2-(3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、1,3,5-トリス(4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルーベンジル)イソシアネート、ペンタエリスリトール テトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)から選ばれる少なくとも1種である請求項4記載の方法。

【請求項6】

アミド類が、ステアリン酸アミド、ベヘン酸アミドから選ばれる少なくとも1種である請求項4～5記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリウレタン組成物関し、詳しくは、ポリウレタンにヒンダードフェノール系酸化防止剤と特定のアミド類を配合してなることを特徴とするポリウレタン組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術、発明が解決しようとする課題】

ポリウレタンは、通常ポリイソシアネートとポリヒドロキシ化合物の重付加反応によって得られるが、弾力性のある優れた物性を有しているため、繊維、フィルム、フォーム、皮革、塗料、接着剤など多くの分野で使用されている。

しかしながら、ポリウレタンは、酸化窒素性ガス等により、変着色しやすいことが知られており、特に、ポリウレタンが繊維を目的として製造される場合においては、衣料に供される等の日常の使用によって着色や変色が起こることから、高い変着色防止性が望まれていた。

またポリウレタンは、熱によっても変着色しやすいことが知られており、製造工程、加工工程に等における熱履歴により黄変がおこることから、熱による変着色防止性も望まれていた。

【0003】

ポリウレタンの酸化窒素性ガス、熱等による変着色を防止する組成物として、ポリウレタンにヒンダードフェノール系酸化防止剤とセミカルバジド系化合物を配合せしめた組成物が提案されている(特許公報 2625508号)。

しかしながら、酸化窒素性ガスに対する変着色防止性が不十分であるのみならず熱に対する変着色防止性も不十分であるという問題があった。

【0004】

またポリウレタンの酸化窒素性ガス等による変着色を防止する組成物として、アミド類を配合せしめた組成物(特開昭46-27874号公報)、ヒンダードフェノール系酸化防止剤を配合せしめた組成物(特公平6-35538号公報)等が提案されている。しかしながら前者の組成物は、熱により変着色するという問題が、後者の組成物は、酸化窒素性ガス等に対する変着色防止性が不十分であるという問題があった。

【0005】

【課題を解決するための手段】

このような状況下に本発明者らは、酸化窒素性ガスのみならず熱に対しても、優れた変着色防止性を示すポリウレタン組成物を見出すべく、鋭意検討を重ねた結果、ヒンダードフェノール系酸化防止剤とセミカルバジド系化合物を配合せしめた組成物において、セミカルバジド系化合物の代わりに特定のアミド類を用いるすなわちヒンダードフェノール系酸化防止剤と特定のアミド類を組み合わせることにより、意外にも酸化窒素性ガスのみならず熱に対しても優れた変着色防止効果を示すポリウレタン組成物が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0006】

すなわち本発明は、ポリウレタンに、

(A) ヒンダードフェノール系酸化防止剤と

(B) 下記一般式(I)で示されるアミド類



(式中、 R^1 は、炭素数12~21のアルキル基を表す)。

を配合してなることを特徴とする変着色防止性に優れたポリウレタン組成物を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明に使用されるポリウレタンは、特に限定はなく、通常の方法によって得られたものでも良い。例えば、末端ヒドロキシ基を2以上有する重合体（ポリヒドロキシ重合体）、特にポリエーテルグリコール、ポリエステルグリコール等と有機ジイソシアネート化合物とを重合し、末端に有機イソシアネート基を有する中間重合体（プレポリマー）を得、得られた中間体を不活性溶媒に溶解させた後、多官能性水素化合物を加えて鎖伸長することにより得られる。

【0008】

ここでポリヒドロキシ重合体としては、例えばポリプロピレンエーテルグリコール、ポリエチレンエーテルグリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等のポリエーテルグリコール等が挙げられる。

またポリエステルグリコールとしては、例えばコハク酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバチン酸、ドデカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸の如き炭素数2～10程度の脂肪族ジカルボン酸の少なくとも1種とエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチレングリコール等のグリコールの少なくとも1種とを重縮合して得られるものが挙げられる。ポリエステルグリコールには、テレフタル酸、イソフタル酸、ヒドロキシ安息香酸の如き芳香族ジカルボン酸が共重合成分として用いたものもやポリカプロラクトンポリエステル等の環状エステルの開環重合によって得られるラクトン系ポリエステルポリオールなども含まれる。

【0009】

また有機ジイソシアネートとしては、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート(TDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、1,4-フェニレンジイソシアネート(HDI)、1,4-フェニレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(HMDI)、ナフタレンジイソシアネー

ト、キシリレンジイソシアネート(XDI)などの少なくとも1種が使用されるが、好ましいジイソシアネートは、TDI, MDI, HDI, HMDI, XDIなどである。

【0010】

多官能性水素化合物としては、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシリレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、ヒドラジンの如きジアミン、エチレングリコール、1,4-ブタンジオールの如きジオール、水、ジヒドラジド、カーボンジヒドラジド、 β -アミノプロピオン酸ヒドラジドの如きヒドロキシド等が挙げられる。

重合反応の際に使用される不活性溶媒としては、N,N-ジメチルフォルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N,N',N'-テトラメチル尿素、N-メチルピロリドン、ジメチルスルフォキシド等の極性溶媒が挙げられる。

【0011】

本発明は、(A)のヒンダードフェノール系酸化防止剤と前記一般式(I)で示されるアミド類を配合してなることを特徴とするものであるが、(A)のヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、例えば3,9-ビス(2-(3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、1,3,5-トリス(4-t-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルーベンジル)イソシアネート、テトラキス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、n-オクタデシル3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、トリエチレングリコールビス[3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート]、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノールなどが挙げられる。

なかでも3,9-ビス(2-(3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、1,3,5-トリス(4-t-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルーベンジル)イソシ

アネート、ペンタエリスリトール テトラキス [3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール) が好ましい。

ヒンダードフェノール系酸化防止剤は2種以上使用し得る。ポリウレタンへの配合量は、通常0.05重量部から5重量部程度である。

【0012】

(B) の前記一般式 (I) で示されるアミド類における R^1 は、炭素数12~21のアルキル基を表し、例えばドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、エコシル、ヘニコシル基などが挙げられる。

好ましいアミド類(I)の代表例としては、例えばベヘン酸アミド、ステアリン酸アミド等が挙げられる。

アミド類(I)は、2種以上使用し得る。ポリウレタンへの配合量は、通常0.01重量部から10重量部である。ポリウレタンに対する脂肪酸アミドの配合量が0.01重量部未満であると、その効果が充分ではなくなる傾向にあり、一方、10重量部を超えても配合量に見合う効果が得られず経済的に好ましくない。

【0013】

また本発明においては、必要に応じて、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、シアノアクリレート系、トリアジン系等の紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、リン系安定剤、イオウ系安定剤、ベンゾフラノン系安定剤、セミカルバジド系化合物等の安定剤、更には、顔料、染料、充填剤等の配合剤を配合することもできる。

【0014】

紫外線吸収剤の具体例としては、次のようなものをあげることができる。

2-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-*t*-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-*t*-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリ

アゾール、2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス(α 、 α -ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル 3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、*n*-ヘキサデシル 3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、エチル 2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-(2-ヒドロキシ-4-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス(α 、 α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリゾール、2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、メチル 3-[3-*t*-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネートとポリエチレングリコール(分子量約300)との縮合物、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール誘導体、2-(4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-5-ヘキシルオキシフェノール、2-[4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン-2-イル]-5-オクチルオキシフェノールなど。

【0015】

ヒンダートアミン系光安定剤の具体例としては、次のようなものを挙げることができる。

ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、2-メチル-2-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ-N-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)プロピオンアミド、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロネート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ポリ[{6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)イミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル}{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}]ヘキサメチレン{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-

4-ピペリジル) イミノ}}、ポリ [(6-モルホリノー1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル) {(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ} ヘキサメチレン {(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ}]、コハク酸ジメチルと1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンとの重縮合物、N, N'-ビス(3-アミノプロピル) エチレンジアミンと2, 4-ビス[N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) アミノ]-6-クロロ-1, 3, 5-トリアジンとの重縮合物、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノールおよび3, 9-ビス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカンと1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸との重縮合物、ビス(1-オクトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケートなど。

【0016】

ベンゾフラノン系安定剤としては、例えば、5, 7-ジ-*t*-ブチル-3-(3, 4-ジメチルフェニル) 3H-ベンゾフラン-2-オンなどが挙げられる。

セミカルバジド系化合物としては、例えば、1, 6-ヘキサメチレンビス(N, N-ジメチルセミカルバジド)、4, 4'-(メチレンジ-*p*-フェニレン)ビス(N, N-ジエチルセミカルバジド)、4, 4'-(メチレンジ-*p*-フェニレン)ビス(N, N-ジエチルセミカルバジド)、4, 4'-(メチレンジ-*p*-フェニレン)ビス(N, N-ジ-*i*-プロピルセミカルバジド)、 α , α -(*p*-キシリレン)ビス(N, N-ジメチルセミカルバジド)、1, 4-シクロヘキシレンビス(N, N-ジメチルセミカルバジド)などが挙げられる。

【0017】

各種の安定剤、配合剤をポリウレタンに配合する方法としては、製造工程の任意の段階で配合できる。例えば、直接、ポリウレタンに添加もしくは、その原料に加えても良く、また、溶媒を使用する場合には、あらかじめ少量の溶媒に分散もしくは、溶解させて加えることもできる。望ましくは、プレポリマーの鎖伸長剤との反応終了後に配合することが好ましい

【0018】

【発明の効果】

本発明によれば、ポリウレタンにフェノール系酸化防止剤とアミド類(I)を配合することにより、 NO_x ガス等のガス着色や、熱着色等の変着色性に優れるポリウレタン組成物が得られるので、弾性糸、フィルム、フォーム、塗料、接着剤等の分野で有利に用いられる。とりわけ、弾性糸として用いられる場合に、その効果はより顕著である。

【0019】

【実施例】

以下に実施例を示して、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0020】

実施例 1 : ポリウレタンの耐 NO_x 変着色性

[配合]

ポリウレタン 100重量部

供試安定剤 別表参照

A0-1 : 3,9-ビス(2-(3-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン

A0-2 : 1,3,5-トリス(4-t-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチル-ベンジル)イソシアネート

B-1 : ベヘン酸アミド

B-2 : ステアリン酸アミド

C-1 : 1,6-ヘキサメチレンビス(N,N-ジメチルセミカルバジド)

【0021】

30mmφの単軸押出機を用い、上記配合物を185℃で熔融混練してペレット化した。得られたペレットを、650ppmの NO_x ガスに1時間曝露し、曝露後の黄変度を次の2段階に分けて耐 NO_x 変着色性を評価した。結果を表1に示す。

○ : 黄変なし × : 濃黄色

また、得られたペレットを150℃のオーブンで3時間エージングを行い、エー

ジング後の色相を観察し、着色度により、耐熱変着色性を評価した。結果を表1に示す。

○：淡黄色 ×：濃黄色

【0022】

【表1】

	実 施 例				比 較 例				
	1	2	3	4	1	2	3	4	5
A0-1	0.5	0.5	—	—	0.5	—	—	—	0.5
A0-2	—	—	0.5	0.5	—	0.5	—	—	—
B-1	0.5	—	0.5	—	—	—	0.5	—	—
B-2	—	0.5	—	0.5	—	—	—	0.5	—
C-1	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5
黄変度	○	○	○	○	×	×	○	○	×
熱着色	○	○	○	○	○	○	×	×	×

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 酸化窒素性ガスのみならず熱に対しても、優れた変着色防止性を示すポリウレタン組成物を提供する。

【解決手段】

ポリウレタンに、

(A) ヒンダードフェノール系酸化防止剤と

(B) 下記一般式 (I) で示されるアミド類



(式中、 R^1 は、炭素数12~21のアルキル基を表す)。

を配合してなることを特徴とするポリウレタン組成物。

【選択図】 なし

【書類名】
【訂正書類】

職権訂正データ
特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000002093

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

【氏名又は名称】

住友化学工業株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100093285

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友化学工業株式会社内

【氏名又は名称】

久保山 隆

【選任した代理人】

【識別番号】

100094477

【住所又は居所】

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友化学工業株式会社内

【氏名又は名称】

神野 直美

特平10-235710

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名 住友化学工業株式会社